OR-13
ДНК-СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ МЕДИЦИНСКИ ЗНАЧИМЫХ АНАЛИТОВ

Каппо Д., Евтюгин Г. А.
Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Химический институт им. А. М. Бутлерова, 420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская 18;
e-mail: almija@mail.ru

Разработка компактных, чувствительных и недорогих измерительных приборов для медицинской диагностики является одной из актуальных задач современной аналитической химии. Большое внимание уделяется определению низкомолекулярных соединений, взаимодействующих с нативной ДНК. Это связано с их широким применением в сфере медицины и фармакологии. Перспективным направлением решения таких задач является включение ДНК в слой редокс-активного носителя и регистрация влияния биоспецифических взаимодействий на сигнал такого биосенсора.

Нами разработан вольтамперометрический ДНК-сенсор на основе гибридного покрытия, состоящего из поли(нейтрального красного), поли(метиленового синего), углеродной черни и супрамолекулярных агентов на платформе пиллар[5]арена и тиакаликс[4]арена для определения вышеназванных соединений, способных к взаимодействиям с ДНК.

Предварительную модификацию трансдьюсера – стеклоуглеродного электрода – проводили, нанося на него дисперсию углеродной черни, предварительно окисленной при помощи смеси HNO_3 и H_2SO_4 (1:3), в ДМФА. Поверх слоя углеродной черни наносили медиатор электронного переноса – незамещенный пиллар[5]арен, способствующий улучшению условий электронного обмена в пределах поверхностного слоя. Далее путем электрополимеризации были последовательно получены покрытия поли(метиленового синего) и поли(нейтрального красного) в режиме многократного сканирования потенциала в растворе соответствующих мономеров. ДНК включали, инкубируя модифицированный электрод в растворе биополимера.

Как показало сравнение вольтамперограмм, присутствие ДНК в составе поверхностного слоя биосенсора приводило к уменьшению токов пика на 5–10% в силу частичного блокирования электронного обмена между окисленными и восстановленными фрагментами красителей в полимере. Усиление отклика было достигнуто при кросс-сшивке молекул ДНК глутаровым альдегидом и дополнительном осаждении на электрод катионного производного тиакаликс[4]арена с аммонийными группами в заместителях нижнего обода. Благодаря электростатическим взаимодействиям между заряженными аммонийными группами макроцикла и фосфатными группами ДНК увеличивалась эффективность иммобилизации биокомпонента на поверхности электрода и вдвое возрастал сигнал слоя полимера на присутствие ДНК в составе биосенсора.

Показана возможность определения различных типов аналитов, взаимодействующих с ДНК, в образце искусственной плазмы крови по сигналам красителей в составе слоя. Наибольшая чувствительность достигнута для доксорубицина – интеркалятора ДНК, конкурирующего с метиленовым синим за центры связывания ДНК в слое. Предел обнаружения при этом составил для доксорубицина $1\cdot10^{-13}$ М. Также определены условия регистрации окислительного повреждения ДНК (предел обнаружения пероксида водорода $1\cdot10^{-8}$ М) и протекторного действия аскорбиновой кислоты (предел обнаружения $1\cdot10^{-7}$ М).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-33-90132.